

014080865 **Image available**

WPI Acc No: 2001-565079/200163

Polyurethane hot-melt adhesive, used for e.g. bonding metal and plastics in furniture or cars, comprises the reaction product of a polyisocyanate and a hydroxy-terminated polyester-ether copolymer

Patent Assignee: HENKEL KGAA (HENK)

Inventor: BRENGER A; KREBS M; LOHR C

Number of Countries: 022 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

WO 200146330 A1 20010628 WO 2000EP12659 A 20001213 200163 B

DE 19961941 A1 20010705 DE 1061941 A 19991222 200163

Priority Applications (No Type Date): DE 1061941 A 19991222

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 200146330 A1 G 20 C09J-175/06

Designated States (National): CA JP US

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU

MC NL PT SE TR

DE 19961941 A1 C08G-018/40

Abstract (Basic): WO 200146330 A1

NOVELTY - Polyurethane hot-melt adhesive containing the reaction

product of a polyisocyanate and a hydroxy-terminated polyester-ether

copolymer.

DETAILED DESCRIPTION - Polyurethane hot-melt adhesive compositions

contain:

(a) the reaction product of a polyisocyanate (PI) with a

polyester-ether copolymer of formula (I) or (II); and

(b) optionally the reaction product of a PI with a

polyester-polyol; and/or

(c) optionally the reaction product of a PI with a polyether-polyol

A=CO- or -CO-R4-CO-;

R1, R2=-(CH2)m-, -((CH2)4-O-(CH2)4)-, -(C3H6-O-C3H6)-o- and/or

-(C2H4-O-C2H4)p-;

R3=-(CH2)m-, -(C2H4-O-C2H4)-o- or -(C3H6-O-C3H6)-o-;

B=carboxyl-terminated polyester block or B plus R3=a

polycaprolactone residue;

E=a block based on poly(oxytetramethylene) glycol,

poly(oxypropylene) glycol, poly(oxyethylene) glycol or their

copolymers;

R4=1-12C alkyl or the residue obtained by removing the carboxyl

groups from a carboxyl-terminated polyester;

n=1-30;

m=2-12; and

o, p=5-80.

USE - For bonding various substrates, especially metals and

plastics, e.g. for assembly operations in the timber and furniture

industries, clip-bonding for cars or PVC profile sheathing for

furniture and windows etc.

ADVANTAGE - Polyurethane hot-melt adhesives with a wide adhesion

spectrum to a large number of substrates and a very high strength after

hardening, based on low-cost, readily available and mutually compatible

raw materials.

pp: 20 DwgNo 0/0



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 61 941 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 08 G 18/40
C 08 G 18/10
C 09 J 175/04
// C08J 5/12

⑲ Aktenzeichen: 199 61 941.7
⑳ Anmeldetag: 22. 12. 1999
㉓ Offenlegungstag: 5. 7. 2001

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Krebs, Michael, Dr., 40724 Hilden, DE; Lohr,
Christoph, Dr., 42117 Wuppertal, DE; Brenger,
Andreas, 40221 Düsseldorf, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE 44 19 449 A1
EP 06 70 853 B1
EP 05 44 672 B1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Polyurethan-Zusammensetzungen auf der Basis von Polyether-Copolymeren

⑤⑦ Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen, enthaltend Umsetzungsprodukte eines Polyisocyanats mit einem Polyester-Polyether-Copolymer und ein Verfahren zu deren Herstellung. Diese eignen sich als feuchtigkeitshärtender Schmelzklebstoff. Gegebenenfalls kann die Schmelzklebstoffzusammensetzung noch ein Umsetzungsprodukt eines Polyisocyanats mit einem Polyesterpolyol und/oder ein Umsetzungsprodukt eines Polyisocyanats mit einem Polyetherpolyol enthalten.

Derartige Polyurethan-Schmelzklebstoff-Zusammensetzungen weisen gute Kriechbeständigkeits- und Grenzflächen-Haftungswerte auf Kunststoffen auf und zeigen sehr hohe Festigkeitswerte.

DE 199 61 941 A 1

DE 199 61 941 A 1

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen enthaltend Umsetzungsprodukte eines Polyisocyanats mit einem Polyester-Polyether-Copolymer sowie deren Verwendung als Schmelzklebstoff und ein Verfahren zu deren Herstellung.

- 5 Umsetzungsprodukte eines stöchiometrischen Überschusses von Polyisocyanaten mit Polyolen - sogenannte Polyurethan-Prepolymere mit Isocyanat-Endgruppen - finden Anwendung in einer Vielzahl von Gebieten beispielsweise als Dichtstoffe, Beschichtungsmaterialien oder Klebstoffe. Wenn diese Zusammensetzungen bei Raumtemperatur fest sind und unter Ausschluß von Feuchtigkeit in der Wärme bzw. Hitze schmelzbar sind, können sie als reaktive Schmelzklebstoffe eingesetzt werden. Reaktive einkomponentige Polyurethan-Schmelzklebstoffe im Sinne dieser Erfindung sind also
- 10 feuchtigkeitshärtende bzw. feuchtigkeitsvernetzende Klebstoffe, die bei Raumtemperatur fest sind und in Form ihrer Schmelze als Klebstoff appliziert werden, und deren polymere Bestandteile Urethangruppen sowie reaktionsfähige Isocyanatgruppen enthalten. Durch das Abkühlen dieser Schmelze über dem Auftrag auf das Substrat und dem weiteren Kühlen der Schmelze durch die Substrat-Teile erfolgt zunächst eine rasche physikalische Abbindung des Schmelzklebstoffes durch dessen Erstarren, gefolgt von einer chemischen Reaktion der noch vorhandenen Isocyanatgruppen mit
- 15 Feuchtigkeit aus der Umgebung zu einem vernetzten unschmelzbaren Klebstoff.

- Reaktive Schmelzklebstoffe auf der Basis von Isocyanat-terminierten Polyurethan-Prepolymeren sind im Prinzip bekannt, so beschreiben H. F. Huber und H. Müller in "Shaping Reactive Hotmelts Using LMW Copolyesters", Adhesives Age, November, 1987, Seite 32 bis 35 die Kombination von Isocyanat-terminierten amorphen und kristallinen Polyester, die gute Haftung zu den verschiedensten Substraten haben sollen. Formulierungen, die Isocyanat-terminierte Polyester-Polyether-Copolymere enthalten, werden nicht offenbart.

- Die EP-A-340906 beschreibt Polyurethan-Schmelzklebstoffzusammensetzungen, enthaltend eine Mischung von mindestens 2 amorphen Polyurethanprepolymeren, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Prepolymere unterschiedliche Glasübergangstemperaturen haben. Derartige Mischungen von zwei Prepolymeren sollen die Eigenschaften des Klebstoffes dahingehend verbessern, daß sie schnell abbinden, unmittelbar nach dem Abbinden noch flexibel sind und nach
- 25 dem Aushärten eine gute Hitzebeständigkeit haben.

- Die DE-A-38 27 224 beschreibt rasch abbindende, feuchtigkeitshärtende Schmelzklebstoffe aus Umsetzungsprodukten von Polyisocyanaten und Hydroxypolyestern. Die Hydroxypolyester sind dabei bevorzugt rein aliphatisch und weisen mindestens 12 Methylengruppen in der Polyestereneinheit aus Diol und Dicarbonsäure auf. Als Diole können dabei auch Etherdiole, daß heißt oligomere bzw. Polymere auf Basis Ethylenglycol oder Butandiol-1,4 enthalten sein, dies ist
- 30 jedoch nicht bevorzugt.

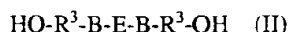
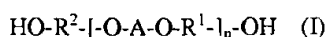
- Die EP-A-455400 beschreibt eine Mischung aus Isocyanat-terminierten Polyurethanprepolymeren, die im Wesentlichen aus einem ersten kristallinen Prepolymer basierend auf Polyhexamethylenadipat und einem zweiten Prepolymer basierend auf Polytetramethylenetherglycol besteht. Es wird angegeben, daß diese Zusammensetzungen sehr gute Haftung auf einer Vielzahl von Oberflächen haben soll.

- Die EP-A-568607 beschreibt eine Mischung von Isocyanat-terminierten Polyurethanprepolymeren enthaltend ein erstes Prepolymer basierend auf dem Reaktionsprodukt eines wenigstens teilkristallinen Polyesterpolyols und einem Polyisocyanat und einem zweiten Prepolymer basierend auf dem Reaktionsprodukt eines Poly(tetramethylenether)glycols und einem Polyisocyanat sowie einem dritten Prepolymer basierend auf dem Reaktionsprodukt aus einem amorphen Polyesterpolyol und einem Polyisocyanat. Vorzugsweise soll das amorphe Polyesterpolyol für das dritte Prepolymer zumindest
- 40 teilweise aus aromatischen Bausteinen aufgebaut sein. Um die kohäsive Festigkeit der Schmelzklebstoffe zu verbessern, soll das Molekulargewicht, insbesondere des glasartigen Polyesterpolyols möglichst hoch sein. Dies resultiert jedoch in extrem hochviskosen Polymeren, die schwierig zu mischen sind und schwierig bei der Anwendungstemperatur zu applizieren sind. Es wird angegeben, daß diese Schmelzklebstoffe besonders geeignet sind um polymere Substrate wie Polystyrol oder Polymethylmethacrylat zu verkleben.

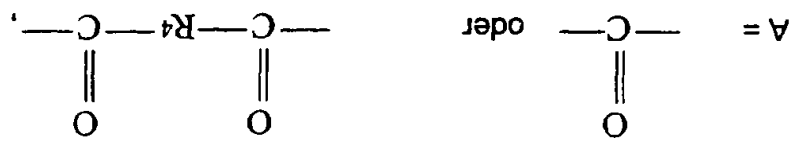
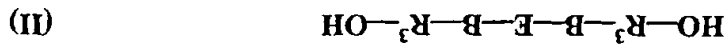
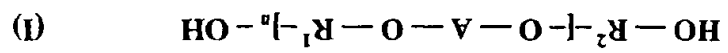
- Die WO 9115530 beschreibt feuchtigkeitshärtende Polyurethanschmelzklebstoffe, die die Eigenschaften von thermoplastischen Schmelzklebstoffen und reaktiven Klebstoffen vereinigen. Es werden Mischungen aus einem thermoplastischen Elastomer auf der Basis eines Polyester-Polyether-Copolymers und einem Polyisocyanatprepolymer beschrieben. Dabei soll das thermoplastische Elastomer ein segmentiertes thermoplastisches Elastomer mit harten und weichen Segmenten sein und das Polyisocyanatprepolymer soll das Reaktionsprodukt eines Polyols mit einem polyfunktionellen Isocyanat mit einer Isocyanatfunktionalität von 2 oder mehr sein. Ein bevorzugtes Polyol für das Polyurethanprepolymer ist das Poly(tetramethylenether)glycol. Es wird angegeben, daß diese Klebstoffe zur Verklebung von Glas, Metall und einer
- 50 Reihe von Kunststoffen geeignet sind.

- Trotz des umfangreichen Standes der Technik besteht weiterhin Bedarf an verbesserten Polyurethan-Zusammensetzungen, die sich für den Einsatz als Schmelzklebstoffe eignen. Insbesondere sollen die für die Schmelzklebstoffe eingesetzten Rohstoffe leicht und kostengünstig zugänglich sein. Eine bessere Verträglichkeit der einzelnen Polymerkomponenten ist für eine problemlose Applikation wünschenswert. Außerdem sollen die Schmelzklebstoffe ein breites Adhäsionsspektrum zu einer Vielzahl von Substraten haben und ein möglichst hohes Festigkeitsniveau nach der Aushärtung.

- Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im Wesentlichen in der Bereitstellung einer Polyurethan-Zusammensetzung für die Anwendung in Schmelzklebstoffen enthaltend ein Umsetzungsprodukt eines Polyisocyanats mit einem Polyester-ether-Copolymer der Formel (I) oder (II)
- 60



- 65 wobei



R¹ und R² unabhängig voneinander - (CH₂)_m-, - (CH₂)₄-O- (CH₂)₄-O-, - (C₃H₆-O-C₃H₆)_n-, - (C₂H₄-O-C₂H₄)_p- oder deren Kombination und

R³ - (CH₂)_m-, - (C₂H₄-O-C₂H₄)_p- oder - (C₃H₆-O-C₃H₆)_n-,
B der Block eines Carboxyl-terminierten Polymeres oder B und R³ zusammen der Rest eines Polycaprolactons,
E der Block eines Poly(oxytetramethylen)glycols, Poly(oxypropylen)glycols, Poly(oxyethylenglycol) oder deren Copolymeren.

R⁴ ein C₁ bis C₁₂-Alkyl- oder ein Rest eines Carboxyl-terminierten Polymeres nach Entfernen der Carboxylgruppen be-
deuten und

Im einfachsten Fall besteht dabei in der Formel (I) das Polyester-Ether-Copolymer aus den Aufbaukomponenten einer aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 3 bis 14 Kohlenstoffatomen und einem Poly(oxytetramethylen)glycol, Polypropylen glycol, Polycethylenglycol oder Copolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid. Vorzugsweise ist A jedoch der Rest eines Carboxyl-terminierten Polymeres aufgebaut aus aliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren und difunktionellen Alkoholen. Bevorzugte Beispiele für aliphatische und aromatische Dicarbonsäuren sind Adipinsäure, Pimelinsäure, Fumarsäure, Korksäure, Azelaensäure, Sebacinsäure, Undecandisäure, Phthalinsäure, Terephthalinsäure, isophthalinsäure oder deren Mischungen. Bevorzugte Beispiele für difunktionelle Alkohole sind Ethylen glycol, Propylen glycol, Butandiol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Dipropylenglycol, Tripropylenglycol, Hexandiol, Octandiol, Decandiol, Dodecandiol oder deren Mischungen.

In einer weiteren Ausführungsform kann der Block A auch eine Carbonylgruppe darstellen, daß heißt es handelt sich um den Kohlen säureester eines Poly(oxytetramethylen)glycols, Poly(oxypropylen)glycols oder Poly(oxyethylenglycol)s.

Besonders bevorzugte Carboxyl-terminierte Polyesterbausteine sind Polyesterbausteine aus Adipinsäure, Sebacinsäure oder Dodecandisäure und 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol oder 1,12-Dodecandiol. Der Polyesterblock kann dabei ein Molekulargewicht zwischen 600 und 6000 haben, vorzugsweise liegt das Molekulargewicht zwischen 1000 und 4000. Der Block des Poly(oxytetramethylen)glycols, auch Poly-1,4-ictrahydrofuran (Poly-THF) genannt, kann zwischen 250 und 6000, vorzugsweise zwischen 600 und 4000 liegen. Wenn der Polyetherblock aus Poly(oxypropylen)glycol, Poly(oxyethylenglycol) oder deren Copolymeren besteht, hat er ein Molekulargewicht zwischen 1000 und 6000, vorzugsweise zwischen 1000 und 4000.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des Polyester-ether-copolymeres gemäß Formel (II) ist aus einem zentralen Poly-THF-Block E und zwei hydroxyterminierten Polyesterblöcken, gebildet durch B, R³ und die Hydroxylgruppe, aufgebaut. Dabei können B und R³ auch zusammen den Rest eines Polycaprolactons bedeuten, daß heißt hier handelt es sich um ein Umsetzungsprodukt eines Poly-THF mit einem beiseitig auf die Hydroxylgruppen aufpolymersierten Polycaprolacton. Der Poly-THF-Block kann den oben genannten Molekulargewichtsbereich aufweisen, jeder Polycaprolactonblock kann dabei ein Molekulargewicht von 1000 bis 4000 aufweisen. Der gesamte Polyester-Polyether gemäß Formel (II) hat dann ein Molekulargewicht zwischen 2000 und 8000, vorzugsweise zwischen 3000 und 7000. Auch in diesem Fall kann der Polyetherblock alternativ aus einem Poly(oxypropylen)glycol, Poly(oxyethylenglycol) oder deren Copolymeren bestehen. Bezüglich des bevorzugten Molekulargewichtsbereiches gilt das im vorherigen Absatz gesagte.

Die Hydroxylzahlen der einzusetzenden Polyester-Polyether-Copolymeren liegen im Bereich zwischen 5 und 40, vorzugsweise zwischen 10 und 30. Dabei ist bei den Polyester-Polyether-Copolymeren der Formel (I) das molare Verhältnis zwischen Polyester-Block und Polyether-Block etwa 1 zu 9, der Massenanteil des Polyether zur Polyester beträgt etwa 50%. Vorzugsweise wird das Copolymer der Formel (I) durch Kondensation eines entsprechenden carboxyterminierten Polymeres mit einem Polyether hergestellt. Prinzipiell ist es jedoch auch möglich ein derartiges Copolymer durch Kondensation der Einzelkomponenten Polyetherpolyol, aliphatische Dicarbonsäure und difunktioneller Alkohol in einem einzigen Kondensationsschritt herzustellen.

Als Polysocyanate können eine Vielzahl von aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polysocyanaten eingesetzt werden.

Beispiele für geeignete aromatische Polysocyanate sind: Alle Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI) entweder in isomerenreiner Form oder als Mischung mehrerer Isomere, Naphthalin-1,5-Diisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-Diisocyanat (MDI), Diphenylmethan-2,4'-Diisocyanat sowie Mischungen des 4,4'-Diphenylmethandiisocyanats mit dem 2,4'-Isocyanat (MDI), Diphenylmethan-2,4'-Diisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-Diisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, Di- und Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzylidendiisocyanat, 4,4'-Diphenyl-diisocyanat (XDI), 4,4'-Diphenyl-diisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, Beispiele für geeignete cycloaliphatische Polysocyanate sind die Hydrierungsprodukte der vorgenannten aromatischen Diisocyanate wie z. B. das 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat.

5 cyanal (H₁₁MD), 1-Isocyanatomethyl-3-Isocyanato-1,5,5-Trimethyl-ethyl-cyclohexan (Isophoron-Diisocyanat, IPDI), (Cy-
clohexan-1,4-Diisocyanat, hydroxyl-2,4-Diisocyanat (HMDI)) und Dimethyl-2,4-Diisocyanat, Beispiele für aliphatische Poly-
tetramethyl-2,2,4,4-Tetramethylhexan-1,6-Diisocyanat sowie 1,1,2-Dioxolandiisocyanat ((^{1,2}DI)).
Die erfindungsgemäßen Polyurethan-Schmelzklebstoff-Zusammensetzungen können auch noch weitere Prepolymere
in Form von Umsetzungsprodukten eines der oben genannten Polyisocyanate mit einem Polyisocyanat und/oder ggf.
einem Umsetzungsprodukt eines der oben genannten Polyisocyanate mit einem Polyetherpolyol enthalten.
Beispiele für derartige Polyetherpolyole sind Umsetzungsprodukte von Dicarbonsäuren, wie Glutarinsäure, Adipin-
säure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, 3,3-Dimethylglutar-
säure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Dimethylterephthalsäure, Dimethylisophthalsäure oder deren Mischungen mit niedermolekularen difunktionellen
Alkoholen wie z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-
Dodecandiol, Dimethylterephthalkohol, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder deren Mischungen. (vgl. können die geeigneten
Polyetherpolyole auch leicht verzweigt sein, d. h. zu ihrer Herstellung wurden untergeordnete Mengen einer Tricarbon-
säure bzw. eines trifunktionellen Alkohols, z. B. Glycerin oder Trimethylolpropan, mitverwendet. Eine weitere Gruppe
der erfindungsgemäß mit einzusetzenden Polyester-Polyole sind die Polyester auf der Basis von ε-Caprolacton, auch
"Polycaprolactone" genannt. Es können aber auch Polyesterpolyole oleochemischer Herkunft verwendet werden. Derar-
tige Polyesterpolyole können beispielsweise durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyceriden eines we-
nigstens teilweise olefinisch ungesättigten Fettsäure-enthaltenden Fettsäuremisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit
1 bis 12 C-Atomen und anschließender partieller Umesterung der Triglycerid-Derivate zu Alkylacrylatepolyolen mit 1 bis
12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt werden. Weitere geeignete Polyole sind Polycarbonat-Polyole und Dimercaptole
(Fa. Henkel) sowie Rizinusöl und dessen Derivate.
Beispiele für die erfindungsgemäß mit zu verwendenden Polyetherpolyole für die weiteren Prepolymere sind di- und/
oder trifunktionelle Polypropylen glycole im Molekulargewichtsbereich von 200 bis 15000, vorzugsweise im Bereich
von 400 bis 4000. Es können auch statistische und/oder Blockcopolymer des Ethylenoxids und Polyäthylens eingesetzt
werden.
Die Umsetzung der einzelnen Polyolbausteine gemäß Formel (I) oder (II) oder des weiteren Polyesterpolyols oder des
Polyetherpolyols mit dem Polyisocyanat erfolgt in an sich bekannter Weise durch Einsatz eines stöchiometrischen Über-
schusses an Polyisocyanat gegenüber der Polyolverbindung. Üblicherweise trägt das stöchiometrische Verhältnis von
OH-Gruppen zu NCO-Gruppen 1 : 1,2 bis 1 : 15, vorzugsweise beträgt dieses Verhältnis 1 : 2 bis 1 : 5.
Zur Herstellung der Isocyanat-terminierten Polyurethanprepolymere kann es notwendig sein, an sich bekannte Poly-
urethan-Katalysatoren zuzusetzen wie z. B. Verbindungen des 2- bzw. 4-wertigen Zins, insbesondere Dicarboxylate des
2-wertigen Zins bzw. Dialkylzin-dicarboxylate bzw. Dialkylzin-dialkoxylate einzusetzen.
Weiterhin kann es notwendig sein den Schmelzklebstoff-Zusammensetzungen zur beschleunigten Aushärtung mit der
Feuchtigkeit der Umgebung Katalysatoren zuzusetzen, hier seien insbesondere acyclische als auch insbesondere cycli-
sche Aminoverbindungen genannt, beispielhaft sei Tetramethylguanidin, Bis(Dimethylaminoethyl)ether,
1,4-Diazabicyclooctan (DABCO), 1,8-Diaza-bicyclo-(5,4,0)-undecen oder Morpholino-Derivate zuzusetzen. Beispiele
für derartige Morpholino-Derivate sind:
40 (2-(2,6-diethyl-4-morpholino)ethyl)amin, Tris(2-(4-morpholino)ethyl)amin, Tris(2-(4-morpholino)propyl)amin, Tris(2-
(4-morpholino)butyl)amin, Tris(2-(2,6-dimethyl-4-morpholino)ethyl)amin, Tris(2-(2,6-diethyl-4-morpholi-
noethyl)amin), Tris(2-(2-methyl-4-morpholino)ethyl)amin oder Tris(2-(2-ethyl-4-morpholino)ethyl)amin, Dimethyl-2,4-
45 minopropylmorpholin, Bis-(morpholino)propylmorpholin, Dimethylamino)propylmorpholin, Bis-(morpholino)propyl-
ethylamin, Bis-(morpholino)propylpyrrolidon oder N-Morpholinopropyl-N-methyl-pi-
perazin, 2,2'-Dimorpholinodimethyl-ether (DMDEB) oder Di-2,6-dimethylmorpholinoethyl-ether
Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weitere für Schmelzklebstoffe übliche Zusätze enthal-
ten, beispielhaft erwähnt seien hier klebng machende Harze, wie z. B. Abietinsäure, Abietinsäureester, Terpenharze, Ter-
penphenolharze oder Kohlenwasserstoffharze. Weiterhin können unter Umständen in untergeordneten Mengen Füll-
50 stoffe eingesetzt werden, z. B. Silikate, Talk, Calciumcarbonat, Tone, Ruß oder Farbpasten bzw. Pigmente.
Die Auswahl der Einzelkomponenten, insbesondere der Polyolkomponenten richtet sich nach dem Anwendungs-
zweck und den erwünschten Endteigenschaften. Es wurde gefunden, daß durch die Blockstruktur der Polyesterether-co-
polymeren gemäß Formel (I) bzw. (II) eine verbesserte Verträglichkeit gegenüber Poly-THTF-basierenden Schmelzkleb-
55 stoffen des Standes der Technik erzielt werden, dies ist daran zu erkennen, daß die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoff-
Zusammensetzungen in der Regel transparent sind (solange sie keine Füllstoffe, Pigmente oder ähnliche Komponenten
enthalten). Weiterhin wurden mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen exzellente Kriechbeständigkeit und
Grenzflächen-Haftungswerte beobachtet und zusätzlich sehr hohe Festigkeitswerte erzielt.
Die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe eignen sich zur Verklebung einer Vielzahl von Substraten, insbesondere
zur Verklebung von metallischen Substraten und ganz besonders zur Verklebung diverser Kunststoff-Substrate.
60 Beispiele für bevorzugte Anwendungsfelder der erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe sind die Montageverklebung
in der Holz- und Möbeldindustrie, die Verklebung im Automobilbau. Bei letztgenannten Anwendungen sind die
"Empiflex" der Firma Empe im Handel sind, geklebt. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Profilummantelung im Holz-,
Möbel- und Fensterbau. Hierbei werden PVC-Profile vollflächig mit PVC-Dekortönen verklebt.
Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Bei den Zusammensetzungen sind dabei alle Men-
65 genangaben Gewichtsisole, wenn nicht anders angegeben.

Beispiele

Aus den Aufbaukomponenten, 1,6-Hexandiol, 1,4-Butandiol, Poly-TTHF 2000, Poly-TTHF 1000, Adipinsäure und/oder Dimethylterephthalat und/oder Polypropylyenglycol 1000 wurden Polyether-Polyesterpolymere nach einem herkömmlichen Kondensationsverfahren hergestellt, bis die in Tabelle 1 angegebene Hydroxylzahl erreicht wurde. In der Tabelle sind die molaren Verhältnisse der Aufbaukomponenten sowie der Gewichtsannteil (in Gew.-%) des Polyetherblocks aufgeführt.

Tabelle 1

Beispiel	Hexandiol	Butandiol	PTHF 2000	PTHF 1000	PPG 1000	Adipin säure	Dimethyltere phthalat	OHZ	%Polyether
1	15,1	-	1	-	-	14,9	-	23	37
2	11,6	-	1	-	-	11,2	-	34	43,5
3	11,6	-	1	-	-	11,2	-	28	43,5
4	9	-	1	-	-	9	-	25	50
5	9	-	1	-	-	9	-	14	50
6	7	-	1	-	-	7	-	25	55,5
7	2,1	-	1	-	-	2,4	-	17	80
8	2,1	-	1	-	-	2,4	-	11	80
9	-	10,2	1	-	-	9,9	-	27	50
10	-	10,2	1	-	-	9,9	-	23	50
11	-	1,7	-	1	-	-	2	48	71
12	-	1,7	-	-	1	-	2	42	71

Anmerkungen

PTHF2000: Poly-TTHF, Molekulargewicht 2000
 PTHF1000: Poly-TTHF, Molekulargewicht 1000

PPG1000: Polypropylyenglycol, Molekulargewicht 1000
 OHZ Hydroxylzahl (mg KOH gemäß DIN 53240)

%Polyether Gew%-Anteil des Polyether-blocks im Polyetherester

Aus den vorstehend aufgeführten Polyether-Polyesterpolyolen, handelsüblichen Polyesterpolyolen auf Basis Dodecandisäure/1,6-Hexandiol bzw. Adipinsäure/1,6-Hexandiol und 4,4'-Diphenylmethandisocyanat wurden Schmelzklebstoff-Zusammensetzungen hergestellt und auf einige wesentliche Kennzahlen wie Viskosität und Kriechbeständigkeit getestet. Zum Vergleich wurde ein Schmelzklebstoff gemäß der Lehre der EP-A-455400 aus Poly-TTHF 2000, einem Polyester aus Hexandioladipat und einem Polyester aus Dodecandisäure/1,6-Hexandiol und 4,4'-MDI hergestellt. Wie aus der nachfolgenden Tabelle 2 ersichtlich ist, weisen die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe im Vergleich zum Stand der Technik eine wesentlich höhere Kriechbeständigkeit auf.

Die Kriechbeständigkeit eines Polyurethan(PUR)-Hornells wird dabei wie folgt bestimmt, es werden zwei überlappende Substrate aus unterschiedlichen Materialien (Holz gegen ABS) miteinander verklebt. Bei dem Holzprüfkörper handelt es sich um Buchenspertholz-Prüfkörper der Abmessung 10×100 mm, bei dem ABS-Prüfkörper betragen die Dimensionen 25×100 mm, als ABS wird handelsübliche Plattenware der Firmen Bayer oder Dow verwendet. Unter Zuhilfenahme einer Schablone wurde eine Verklebungsfäche von 10×10 mm mit dem zu prüfenden Schmelzklebstoff beschichtet. Anschließend wurden die beiden Substrate sofort gefügt und mit einer Keagenzlastammer zusammengepresst. Die Presszeit betrug 3 Minuten. Nach Ablauf der Anpresszeit wurde am Ende des Holzstücks des Prüfkörpers ein Gewicht befestigt und der Prüfkörper samt Gewicht freischwebend senkrecht an anderen Ende aufgehängt. Es wurde das Gewicht ermittelt, bei dem der Prüfkörper innerhalb 30 Minuten nicht auseinander fiel.

Tabelle 2

Beispiele									
	Vergleich	13	14	15	16	17	18		
5	PTHF2000	27							
	HMA	52	19	53	50	50	50		
	HDDA	8	8	8					
	Polyetherester 5		60						
10	Polyetherester 10			60					
	Polyetherester 11				30				
	Polyetherester 12					25			
	NCO-KZ mit MDI	1,6	1,7	1,6	2	1,8	1,8	25	17,5
15	Viskosität bei 130°C	11	43	36	9,1	11,3	8,4	9,8	4
	Knechtest [kg/cm ²]	3	3,5	3,7	4	4	4	4	4

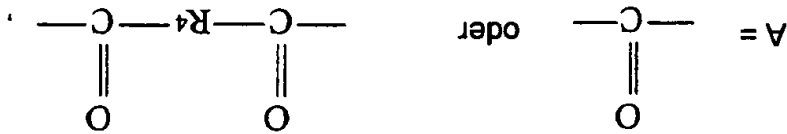
Anmerkungen

HMA Polyhexamethylenadipat, OHZ 30,5
HDDA Polyesterol aus Dodecandisäure und 1,6-Hexandiol, OHZ 30
OHZ Hydroxylzahl (mg KOH gemäß DIN 53240)
PTHF2000: Poly-THF, Molekulargewicht 2000
NCO-KZ NCO:OH Verhältnis, eingesetztes Isocyanat: 4,4'-MDI
Viskosität in Pa.s, Brookfield Thermocell

Patentansprüche

1. Polyrethan Schmelzklebstoffzusammensetzung enthaltend
a.) ein Umsetzungsprодукt eines Polysisocyanats mit einem Polyester-ether-Copolymer der Formel (I) oder (II)
HO-R²-I-O-A-O-R¹-I_n-OH (I)
HO-R³-B-E-B-R³-OH (II)

und
b.) ggf. ein Umsetzungsprодукt eines Polysisocyanats mit einem Polyesterpolyol und/oder
c.) ggf. ein Umsetzungsprодукt eines Polysisocyanats mit einem Polyetherpolyol wobei



R¹ und R² unabhängig voneinander -(CH₂)_m-, -(CH₂)₂-4-O-(CH₂)₄-o-, -(C₃H₅-O-C₃H₅-o-, -(C₂H₄-O-C₂H₄-)_p oder deren Kombination und
R³ -(CH₂)_m-, -(C₂H₄-O-C₂H₄-)_o- oder -(C₃H₅-O-C₃H₅-)_o-,
B der Block eines Carboxyl-terminierten Polyesters oder B und R³ zusammen der Rest eines Polycaprolactons,
E der Block eines Poly(oxytetramethylen)glycols, Poly(oxypropylen)glycols, Poly(oxyethylen)glycols oder deren Copolymeren,
R⁴ ein C₁ bis C₁₂-Alkyl- oder ein Rest eines Carboxyl-terminierten Polyesters nach Entfernen der Carboxylgruppen bedeuten und
n = 1 bis 30, m = 2 bis 12, o = 5-80 und p = 5-80 ist.

2. Schmelzklebstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyester-ether-Copolymer der Formel (I) im wesentlichen ein Blockcopolymer der Struktur E-B-E ist, wobei B der Block eines Carboxyl-terminierten Polyesters und E der Block eines Poly(oxytetramethylen)glycols ist.
3. Schmelzklebstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyester-ether-Copolymer der Formel (I) im wesentlichen ein Blockcopolymer der Struktur F-B-F ist, wobei B der Block eines Carboxyl-terminierten Polyesters und E der Block eines Poly(oxypropylen)glycols, Poly(oxyethylen)glycols oder deren Copolymeren ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Carboxyl-terminierte Polyesterblock B aus aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren, ausgewählt aus Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, Phthalinsäure, Terephthalinsäure, Isophthalinsäure, Azelainsäure, Triethylenglycol, Dipropylenglycol, Tripropylenglycol, Hexandiol, Octandiol, Decandiol, Dodecandiol oder deren Mischungen und difunktionellen Alkoholen ausgewählt aus Ethylenglycol, Propylenglycol, Butandiol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Dipropylenglycol, Tripropylenglycol, Hexandiol, Octandiol, Decandiol, Dodecandiol oder deren Mischungen aufgebaut ist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, daß der Polysesierblock ein Molegewicht zwischen 600 und 10000, vorzugsweise zwischen 1000 und 6000 hat.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Block B des Polymeren ein Molekulargewicht zwischen 200 und 15000, vorzugsweise zwischen 600 und 4000 hat.
7. Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysesierpolyol der Komponente b.) aus aliphatischen Dicarbonsäuren ausgewählt aus Adipinsäure, Phthalinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, Isophthalinsäure, Naphthalindicarbonsäure oder anderen Mischungen und difunktionellen Alkoholen ausgewählt aus Ethylenglycol, Propylenglycol, Butandiol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Dipropylenglycol, Tripropylenglycol, Hexandiol, Octandiol, Decandiol, Dodecandiol, Neopentylglycol, Dimethiol, Hydroxybisphenol-A-glycol oder deren Mischungen aufgebaut ist.
8. Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c.) ein Polypropylenglycol, Polyethylenglycol, Copolymer aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder ein Poly(oxyteramethylenglycol) ist.
9. Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie 5 bis 100 Gew.-% der Komponente a.), 0 bis 80 Gew.-% der Komponente b.) und 0 bis 80 Gew.-% der Komponente c.) enthält.

20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

- Leerseite -